

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09C 3/08, 3/10, 3/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57204 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01333</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Mai 1999 (03.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 20 112.5 6. Mai 1998 (06.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ECKART-WERKE STANDARD BRONZEPUL- VER-WERKE CARL-ECKART GMBH & CO. [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREIWE, Klaus [DE/DE]; Erlenstrasse 6, D-91207 Lauf (DE). KIEHL, Alfred [DE/DE]; Blütenstrasse 5, D-91220 Schnaittach (DE).</p> <p>(74) Anwalt: PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth, Postfach 30 55, D-90014 Nürnberg (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: EFFECT PIGMENTS COATED WITH REACTIVE ORIENTATION AUXILIARY AGENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: MIT REAKTIVEN ORIENTIERUNGSHILFSMITTELN BESCHICHTETE EFFEKTPIGMENTE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an effect pigment coated with surface modifying agents in which the starting pigment comprises a layer having at least one reactive surface modifying agent. The surface modifying agent is a compound which is chemically bound to the initial pigment by at least two functional groups which are different from one another and which are separated by a spacer. The invention also relates to a method for producing such an effect pigment.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist ein mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment, bei dem das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Effektpigments angegeben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mit reaktiven Orientierungshilfsmitteln beschichtete
5 Effektpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente, deren
Oberfläche mit Orientierungshilfsmitteln modifiziert ist.

10 In der Literatur (EP 0 634 459 A2) ist die Beschichtung von
Perlglanzpigmenten mit Alkylsilanen zur Verbesserung der
Orientierung der Pigmente im umgebenden Medium (Lack,
Gießharz, etc.) beschrieben. Das dort angewandte
15 Modifizierungsverfahren steuert das Benetzungsverhalten der
Perlglanzpigmente durch das Einbringen von hydrophobie-
renden Alkylsilanen und führt zu einem leafing-Verhalten,
wie es auch bei Metalleffektpigmenten bekannt ist.

20 Durch das Aufbringen von Stearinsäure auf der
Pigmentoberfläche können Aluminiumpigmente ebenfalls stark
hydrophobiert werden, was dann zu einer schlechteren
Benetzung der Pigmente durch die einzelnen Komponenten des
Lacks führt. Die Pigmente reichern sich dann an den
25 Grenzflächen (bzw. der Oberfläche) des flüssigen Lackfilms
an. Da dies nach der Aushärtung des Lackfilms zu
Beschichtungen mit hoher Brillanz führt, spricht man hier
von einem guten Orientierungsverhalten der Pigmente
("leafing Effekt"). Die an der Oberfläche orientierten
30 Aluminiumpigmente sind aber nicht besonders
bewitterungsbeständig, da sie nicht im Lackfilm
eingeschlossen sind und so vor Korrosion geschützt sind. In
Automobil-Metallic-Lacken, die besonders hohen

Bewitterungsstabilitäten genügen müssen, werden daher nur non-leafing (gut benetzbare) Aluminiumpigmente eingesetzt. Lacke im Automobilbereich weisen einen Schichtaufbau auf, der bei Metalllackierungen in der Regel aus fünf
5 Schichten besteht. Auf dem metallischen Substrat befindet sich eine Phosphatschicht, gefolgt von einer kathodischen Tauchlackierung (KTL), einer Füllerschicht (Ausgleich von Unebenheiten, etc.), dem Basislack und schließlich dem Klarlack. Die eigentliche effektgebende Schicht ist der
10 Basislack, der in Regel eine Mischung von Metallpigmenten und Perlglanzpigmenten enthält und heute bereits in vielen Fällen als Wasserlack eingestellt wird. Der Klarlack dient zum Schutz des Basislackes und zum "Glätten" der Oberfläche.

15 Eine wichtige Prüfung der Beständigkeit von Metalllackierungen ist der sogenannte Schwitzwassertest. Hierbei wird die komplette Beschichtung einer Kondenswasserprüfklimat ausgesetzt (DIN 50 017) und
20 anschließend auf ihre mechanische Festigkeit und Optik geprüft. Im idealen Fall dürfen sich die Eigenschaften der Beschichtung vor und nach dem Test nicht verändern. Im ungünstigeren Fall kommt es zu einem Haftungsverlust zwischen Basislack und Klarlack oder zu einem
25 Haftungsverlust zwischen den Effektpigmenten und dem Basislack. Erkennbar sind solche Veränderungen in der Gitterschnittprüfung oder dem Steinschlagtest. Bei negativem Testergebnis kommt es zur teilweisen Ablösung des Klarlacks vom Basislack oder sogar zum völligen
30 Auseinanderbrechen der Basislacksschicht. Darüber hinaus sind unter Umständen auch optische Veränderungen durch die Einwirkung von Wasserdampf auf die Beschichtung zu beobachten (Vergrauung, Quellung, etc.).

- Ein Nachteil der Beschichtung von Effektpigmenten mit hydrophobierenden Alkylsilanen (z.B. EP 0 634 459 A2) sind die schwachen Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment / Bindemittel (van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken).
- 5 Aufgrund dieser schwachen Bindungskräfte werden die Pigmente insbesondere in wäßrigen Lacksystemen unvollständig benetzt, was zu einer schlechten Einbindung der Pigmente in die Beschichtung führt. Dadurch wird sowohl
- 10 die Haftung der Pigmente in der Basislackschicht als auch die Haftung zwischen Basislack und Klarlack verschlechtert. Diese schlechtere Haftung führt dann zu schlechteren Ergebnissen im Schwitzwassertest.
- 15 Durch die Diffusion von Wasserdampf durch den Klarlack hindurch in den Basislack wird die Adhäsion zwischen beiden Schichten im Schwitzwassertest stark beeinträchtigt, falls es zur Kondensation von Wasser zwischen Basislack und Klarlack kommt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn
- 20 die beschichteten Pigmente nicht oder nur schlecht durch die Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks (organisches Lösungsmittel und/oder Wasser) benetzbar sind, weil die Pigmente sich dann an der Oberfläche des Basislacks befinden und direkten Kontakt zum Klarlack haben. In
- 25 diesem Fall führt die verringerte Kondenswasserbeständigkeit unter Umständen zum völligen Auseinanderbrechen der Lackschichten bei der Einwirkung von Scherkräften (Gitterschnitt, Steinschlagtest, etc.).
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Effektpigmente bereitzustellen, die einerseits leicht vom Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks benetzt werden und sich gut im flüssigen Lackfilm

orientieren können und andererseits mit der umgebenden Bindemittelmatrix einen innigen Verbund eingehen und daher die vorstehend beschriebenen anwendungstechnischen Nachteile nicht zeigen.

5

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Ausgangspigment eine Schicht aus wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.

10

Mindestens eine nach außen, d.h. zum Bindemittel gerichtete funktionelle Gruppe des erfindungsgemäßen Effektpigments kann dabei mit dem Bindemittel chemisch in einer Art Vernetzungsreaktion reagieren. Aufgrund der resultierenden starken kovalenten Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment/Bindemittel kann Wasserdampf in der fertigen Beschichtung nur noch schwer in die pigmentierte Bindemittelmatrix eindiffundieren. Durch die starke Belegung der Pigmente mit dem Bindemittel des Basislacks, die durch die relativ gute Benetzbarkeit der mit dem reaktiven Orientierungsmittel beschichteten Metallpigmente verursacht wird, kann es nicht zur Kondensation und damit Einlagerung von Wasser zwischen Klarlack und Basislack kommen. Deshalb sind selbst mit Lösungsmittel (z.B. Wasser) gequollene Beschichtungen sehr scherstabil und schlagfest.

20

25

30

Ein derart behandeltes Effektpigment ist demnach ein "chemischer Bestandteil" des umgebenden Mediums geworden.

Bei den erfindungsgemäßen Effektpigmenten handelt es sich entweder um Metallpigmente wie Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Goldbronze-, Titan-(EP 0 796 688), Zirkonium-, Zinn-, Eisen-(EP 0 673 980), und Stahlpigmente oder um Pigmente aus Legierungen der oben erwähnten Metalle. Weiterhin können die Effektpigmente aus plättchenförmigem Glas, Al_2O_3 , SiO_2 (EP 0 803 550 A2), TiO_2 , oder Glimmer bestehen. Auch Mehrschichtpigmente (DE 44 05 492 A1, EP 0 708 154; DE 196 18 569) oder Perlglanzpigmente oder Mischungen hiervon können erfindungsgemäß beschichtet werden. Die Pigmente können eine Beschichtung aus Metalloxiden wie SiO_2 (z.B.: U.S. 2 885 366, U.S. 3.954.496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155), TiO_2 (z.B.: 0 338 428), Al_2O_3 (z.B.: DE 195 20 312, EP 0 560 144) und Fe_2O_3 (z.B.: EP 0 033 457, EP 0 806 457) oder organischen Polymeren wie Acrylat, Methacrylat usw. (z.B.: DE 40 30 727, EP 0 416 369) tragen. Die Teilchengröße liegt zwischen 1 und 200 μm .

Die beschriebenen Anforderungen an ein Orientierungshilfsmittel erfüllt erfindungsgemäß ein Haftvermittler, der zwei oder mehr funktionelle Gruppen trägt. Eine Gruppe des Haftvermittlers reagiert mit der gegebenenfalls mit Oxiden belegten Oberfläche des Effektpigmentes. Hier kommen Alkoxysilylgruppen (z.B. Methoxy-, Ethoxysilane), Halogensilane (z.B. Chlor-) oder saure Gruppen von Phosphorsäureestern- bzw. Phosphonsäuren und Phosphonsäureestern in Betracht. Über einen mehr oder weniger langen Spacer sind die beschriebenen Gruppen mit einer zweiten, lackfreundlichen Gruppe verknüpft. Bei diesem Spacer handelt es sich um unreaktive Alkylketten, Siloxane, Polyether, Thioether oder Urethane bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen der allgemeinen Formel

- (C,Si)_nH_m(N,O,S)_x mit n = 1 - 50, m = 2 - 100 und x = 0 - 50. Bei der lackfreundlichen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um Acrylate, Methacrylate, Vinylverbindungen, Amino- oder Cyanogruppen, Isocyanate, Epoxy-, Carboxy- oder Hydroxygruppen. Diese Gruppen reagieren beim Einbrennen bzw. Aushärten der Beschichtung mit dem umgebenden Medium chemisch in einer Vernetzungsreaktion nach den bekannten chemischen Reaktionsmechanismen.
- 10 Die erfindungsgemäßen Effektpigmente werden hergestellt durch Rühren und Erwärmen der Ausgangspigmente in einem organischen Lösungsmittel, Versetzen mit einer Lösung einer Base in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, Zugabe des Oberflächenmodifizierungsmittels, Abkühlen nach 15 min bis 24 Stunden Reaktionszeit und Absaugen. Der erhaltene Filterkuchen kann bei ca. 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.
- 20 Oberflächenmodifizierungsmittel auf Silanbasis sind beispielsweise in DE 40 11 044 C2 beschrieben. Oberflächenmodifizierungsmittel auf Phosphorsäurebasis sind u. a. als Lubrizol® 2061 und 2063 von der Firma LUBRIZOL (Fa. Langer&Co.) erhältlich.
- 25 Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann auch durch chemische Reaktion aus geeigneten Ausgangsstoffen direkt auf dem Pigment erzeugt werden. In diesem Fall werden die Effektpigmente ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel gerührt und erwärmt. Dann werden sie mit der Lösung einer Base versetzt. Für die mit Wasser reagierenden Metalleffektpigmente werden vorzugsweise organische Amine, für die mineralischen Effektpigmente überwiegend mineralische Basen eingesetzt. Anschließend wird ein
- 30

Haftvermittler zugeben, der mit den Effektpigmenten chemisch reagiert und fest auf der Pigmentoberfläche angebunden wird. Über eine weitere funktionelle Gruppe wird dieser Haftvermittler anschließend gegebenenfalls in
5 Gegenwart eines Initiators (Radikalbildner, Säuren, Basen, etc.) mit einem Vernetzer umgesetzt, wobei jedoch nur ein Teil der funktionellen Gruppen des Vernetzers mit dem Haftvermittler abreagiert und ein anderer Teil frei, d.h. weiter reaktionsfähig bleibt. Nach ca. 1 - 6 h
10 Reaktionszeit wird die Pigmentsuspension abgekühlt und abgesaugt. Der so erhaltene Filterkuchen kann bei 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.

Die Reaktion kann auch in einem Lösemittel durchgeführt werden, in dem die beschichteten Effektpigmente später angepasst werden und zum Einsatz gelangen. Ein Trocknungsschritt wird dadurch überflüssig.

Als spezielle Beispiele für Haftvermittler können beispielsweise vernetzbare organofunktionelle Silane
20 aufgeführt werden, die sich nach der Hydrolyse mit ihren reaktiven Si-OH Einheiten auf der (teilweise oxidischen) Oberfläche der Effektpigmente verankern. Die potentiell vernetzbaren organischen Gruppen können später mit den Lackbindemitteln abreagieren. Beispiele für vernetzbare
25 organofunktionelle Silane sind:

Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, N-Ethylamino-N-propyldimethoxysilan,
Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercap-
30 topropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethyldichlorsilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorsilan,

Phenylvinyl-diethoxysilan, Phenylallyl-dichlorsilan,
3-Isocyanatopropoxyltriethoxysilan,
Methacryloxypropenyltrimethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
5 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, 1,2-Epoxy-4-
(ethyltriethoxysilyl)-cyclohexan,
3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryl-
oxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,
10 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan,
2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxy-
ethyltriethoxysilan,
3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan,
3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan,
15 3-Methacryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-
Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-
Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyl-
tris(butoxyethoxy)silan,
3-Acryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Acryloxypropyl-
20 tris(butoxy)silan. Besonders bevorzugt ist
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Diese und weitere Silane sind kommerziell z.B. bei ABCR
GmbH & Co., D-76151 Karlsruhe, oder der Firma Sivent
25 Chemie GmbH, D-40468 Düsseldorf, erhältlich.

Auch Vinylphosphonsäure bzw. Vinylphosphonsäurediethylester
können als Haftvermittler hier aufgeführt werden
(Hersteller: Hoechst AG, Frankfurt am Main).

30 Werden Acrylat-/Methacrylatsilane als Haftvermittler
eingesetzt, können folgende mehrfach funktionellen Acrylate
bzw. Methacrylate als Vernetzer eingesetzt werden:

Tetraethylenglycoldiacrylat (TTEGDA),
Triethylenglycoldiacrylat (TIEGDA), Polyethylenglycol-400-
diacrylat (PEG400DA), 2,2'-Bis(4-
acryloxyethoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldimethacrylat
5 (EGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA),
Triethylenglycoldimethacrylat (TRGDMA),
Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), 1,3-
Butandioldimethacrylat (1,3-BDDMA), 1,4-
Butandioldimethacrylat (1,4-BDDMA), 1,6-Hexandioldi-
10 methacrylat (1,6-HDMA), 1,12-Dodecandioldimethacrylat
(1,12-DDDMA), Neopentylglycoldimethacrylat (NPGDMA),
Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 1,6-
Hexandioldiacrylat (1,6-HDDA). Besonders bevorzugt ist
Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

15 Bei der Verwendung von Epoxysilanen als Haftvermittler
können beispielsweise folgende mehrfach funktionellen Amine
als Vernetzer eingesetzt werden: 3,3-Dimethyl-4,4-diamino-
dicyclohexylmethan, Ethylendiamin, Triethylentetramin,
20 meta-Xylylendiamin, N-Aminoethylpiperazin, 2-Methyl-1,5-
pentamethylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan,
Isophorondiamin.

25 Werden Aminosilane als Haftvermittler eingesetzt, so können
z.B. folgende mehrfach funktionelle Epoxyverbindungen als
Vernetzer verwendet werden: 1,4-Butandioldiglycidylether,
Glycerintriglycidether, Neopentylglykoldiglycidylether,
Pentaerythritpolyglycidether, 1,6-Hexandioldiglycidether,
Polypropylenglykoldiglycidylether,
30 Trimethylolpropantriglycidether.

Die genannten Acrylate und Methacrylate sind beispielsweise
erhältlich bei der Firma Elf Atochem, D-40401 Düsseldorf,

der Firma Röhm, Darmstadt und der Firma Servo, 7490 AA Delden (Niederlande). Alle erwähnten mehrfach funktionellen Amine und Epoxyverbindungen sind kommerziell verfügbar, so z.B. bei der Firma UPPC, D-88487 Mietringen-Baltringen.

5

Als thermische Initiatoren kommen handelsübliche organische Peroxide, aber auch anorganische Peroxide und Diazoverbindungen in Frage.

10

Beispiele für solche Peroxide sind Diacetylperoxide wie Acetyl-cyclohexan-sulfonylperoxid, Bis (2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoyleperoxid,

15

Diocetanoyleperoxid, Diacetylperoxid und Dibenzoylperoxid; Peroxy-Dicarbonate (z.B. Diisopropylperoxydicarbonat, Di-n-butylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat,

20

Dicyclohexyl-peroxydicarbonat), Alkylperester (z.B. Cumylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, t-Amylperpivalat, t-Butylper-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutyrat, t-

Butylperbenzoat), Dialkylperoxide (z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid,

Di(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid oder 2,5-Dimethylhexin-3-2,5-di-t-butylperoxid), Perketale (z.B. 1,1'-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methyläthylketonperoxid oder Acetylacetonperoxid), Alkylhydroperoxide (z.B.

25

Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid),

Azoverbindungen (z.B. 4,4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azo-bis(cyclohexancarbonsäurenitril), 2,2'-Azo-bis(isobuttersäureamidin) dihydrochlorid, 2,2'-Azo-

30

bis(isobuttersäurenitril)) oder Persulfate wie Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azo-bis(isobuttersäurenitril).

Die genannten Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim.

5 Einsatzgebiete der beschriebenen Erfindung sind in erster Linie wäßrige Lacke und Druckfarben. Hier sorgt das beschriebene Verfahren für eine brillante Optik der Effektpigmente bei gleichzeitig guter Haftung (Gitterschnitt, Tesatest) und mechanischer Stabilität (Steinschlagtest). Die gute Haftung der Beschichtung bleibt
10 auch bei der Einwirkung von aggressiven Medien wie Kondenswasser erhalten (z. B. Schwitzwassertest nach DIN 50 017). Auch in Pulverlacken und Kunststoffen verbessert die Erfindung den Verbund der Pigmente mit dem umgebenden Medium und damit die mechanischen und chemischen
15 Eigenschaften des Beschichtungssystems.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, auf dem Ausgangspigment eine Schicht vorzusehen, die nebeneinander eins oder mehrere der eingangs erwähnten hydrophobierenden
20 Alkylsilane (z. B. in der EP 0 634 459 A2 beschrieben) und wenigstens eins der hier beschriebenen reaktiven Orientierungshilfsmittel enthält. Je nach den speziellen Anforderungen an das Pigment kann der Anteil des hier beschriebenen Oberflächenmodifizierungsmittels in dieser
25 Schicht grundsätzlich zwischen 10 % und 100 % betragen. Besonders bevorzugt ist es aber wenn der Anteil 10, 30, 50, 75 oder 100 % beträgt, da hierdurch eine Abstufung der wirkenden Bindungskräfte erhalten wird, die den häufigsten Anforderungen in der Praxis gerecht wird. Hierdurch wird
30 sowohl eine verbesserte und entsprechend dem Gehalt an reaktiven Orientierungshilfsmittel stärkere Orientierung der Pigmente im Lack als auch eine verstärkte Einbindung im ausgehärteten Lackfilm erreicht.

Allgemein ist zu erwähnen, daß die mit einer Schicht aus einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel beschichteten erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente sich deutlich leichter dispergieren lassen als beispielsweise chromatierte Aluminium-Typen (z. B. Hydrolux-Typen, Eckart-Werke). Das Dispergieren von Al-Pigmenten ist ein kritischer Schritt, da durch das Einbringen von hohen Scherenergien die Al-Flakes mechanisch geschädigt werden können. Lackfilme mit diesen geschädigten Pigmenten zeigen ein unerwünschtes "vergrautes" Aussehen (der metallische Glanz dieser Beschichtungen läßt deutlich nach).

Farben und Druckfarben, die plättchenförmige Pigmente enthalten, sind insofern problematisch in der Handhabung, als die Pigmente infolge ihrer Größe und Dichte im Vergleich zum sie umgebenden Medium sich leicht absetzen und dann zu einem festen Sedimentkuchen zusammenbacken können. Dies gilt hauptsächlich für mineralische und oxidische Effektpigmente. Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen Pigmente setzen sich im Vergleich zum nicht beschichteten Ausgangsmaterial in einem Lack nicht so leicht als Bodensatz ab, bzw. sind nach Sedimentation deutlich leichter wieder redispergierbar.

Oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente mit verbessertem Absetz- und Aufrührverhalten wurden bereits beschrieben. In der EP 0 515 928 wird die Beschichtung von Pigmenten mit einem Polyacrylat oder Polymethacrylat bzw. deren Salzen erwähnt. Es werden keine genaueren Angaben zu den eingesetzten Polyacrylaten gemacht, so daß auch der strukturelle Aufbau der Beschichtung unbekannt ist. Diese Beschichtung trägt auch nicht zur Verbesserung der

Orientierung und damit den optischen Eigenschaften der Pigmente bei; auch kann diese Beschichtung keinen Beitrag zu einer Steuerung des Benetzungsverhaltens bzw. zu einer verbesserten Haftung leisten.

5

In der EP 0 523 357 werden plättchenförmige Substrate beschrieben, die zur Verbesserung des Absetz- und Aufrührverhaltens mit einem Modifizierungsreagenz bestehend aus Bindemittel und faserförmigen Partikeln beschichtet sind. Die Fasern verhindern, daß sich die beschichteten Substrate auf Grund der sterischen Abstoßung aufeinanderlegen und damit eine starke Adhäsion aufeinander ausüben können. Die Fasern sind/werden jedoch nicht chemisch fest auf der Pigmentoberfläche bzw. im Bindemittelmedium verankert, so daß die Fasern sich ablösen können und die Rheologie des Lacks bzw. der Druckfarbe negativ beeinflussen können.

10

15

20

25

In der PCT WO 96/32446 werden verschiedene Epoxidgruppen aufweisende Verbindungen beschrieben, die zusammen das Absetzverhalten und auch die Bewitterung von plättchenförmigen Pigmenten verbessern sollen. Da nur gleichartige Reaktivgruppen vorhanden sind, ist ein gezielter und gerichteter Aufbau eines reaktiven Orientierungshilfsmittels auf der Pigmentoberfläche nicht möglich.

30

Passivierte Al-Pigmente für den Einsatz in wäßrigen Basislacken (EP 0 259 592) werden unter anderem als wäßrige Pigmentpasten hergestellt. Die Lagerstabilität solcher nach EP 0 259 592 hergestellten Pasten ist zeitlich stark limitiert, da trotz Passivierung die stark exotherme Reaktion von Wasser mit Aluminium unter Bildung von

Wasserstoff nicht ganz gestoppt werden kann. Die beschriebenen modifizierten neuen Pigmenttypen auf Aluminiumbasis zeigen gegenüber passivierten chromatierten Aluminium-Typen (Hydrolux-Typen, Eckart-Werke) deutlich
5 verlängerte Lagerstabilitäten.

Tabelle 1 vergleicht die anwendungstechnischen Eigenschaften verschiedener beschichteter Aluminiumpigmente (Feinheit $D_{50} = 18 - 20 \text{ mm}$) in einem handelsüblichen
10 wässrigen Lacksystem. Es zeigt sich deutlich, daß die SiO_2 -beschichtete und mit den beschriebenen Haftvermittlern oberflächenmodifizierte Pigmentqualität V2521 das Eigenschaftsprofil handelsüblicher chromatierter Typen
(Hydrolux 8154, Eckart-Werke) mindestens erreicht und teil-
15 weise sogar übertrifft. Bei der Type V2421 handelt es sich um SiO_2 -beschichtete Pigmente, die mit Alkylsilanen modifiziert sind, während das am Markt erhältliche PCR 8154 (Eckart-Werke) mit reinem SiO_2 beschichtet ist.

20 Tabelle 1:
ME-Werte, Schwitzwassertest und Steinschlagtest
beschichteter Aluminiumpigmente.

25 Schichtaufbau: Phosphatiertes Stahlblech, KTL, Füller,
handelsüblicher Wasserbasislack auf Polyurethan /
Polyacrylatbasis, 1K-High-Solid-Klarlack.

15

	Type ¹	ME-Wert ²	Gitter- schnitt Gtc ³	Steinschlag- test ⁴
	PCR 8154	284	-	-
5	Hydrolux 8 154	400	+	+
	V2421	414	-	-
	V2521	383	+ / ++	+ / ++
10	-	=	nicht ausreichend	
	+	=	gut	
	++	=	sehr gut	

1 Ausführliche Beschreibung im Text

15 2 Messung mit Goniophotometer GP 3 (Fa. Zeiss), typische Werte

3 Prüfung unmittelbar nach einem Schwitzwassertest gemäß DIN 50 017.

20 4 450 g Stahlkugeln (\varnothing 3 - 5 mm) werden in einem senkrechten Rohr (6 m Länge) im freien Fall beschleunigt und treffen am Rohrende auf das wie beschrieben lackierte Blech.

Beispiel 1:

25 100 g beschichtetes Aluminiumpigment (z. B. PCR 8154, Eckart-Werke) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten wird 1 g 3-Methacryloxypropyl-

30 trimethoxysilan zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat

gegeben, unmittelbar gefolgt von 30 mg α,α' -
Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere
4 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt
das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der
5 Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen
Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte
Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet
(10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und
10 die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

Beispiel 2:

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel
1 beschrieben modifiziert. Statt 2,34 g Triethylamin werden
15 1,17 g Ethylendiamin verwendet.

Beispiel 3:

100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z.B. Flonac
MI 11, Eckart-Werke) werden wie in Beispiel 1 beschrieben
20 modifiziert. Als Base werden 26 ml 1 N KOH verwendet.

Beispiel 4:

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel
1 beschrieben modifiziert. Statt 1 g 3-Methacryloxypropyl-
25 trimethoxysilan wird 1 g Vinyltrimethoxysilan verwendet.

Beispiel 5:

100 g oxidiertes Aluminiumpigment (z. B. gemäß
PCT/DE96/00890) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt.
30 Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit
einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser
versetzt. Nach 5 weiteren Minuten werden 2 g
Urethanmethacrylat-alkoxysilan (H. Wolter et al., Polymer &

Materials Research Symposium 1993, Bayreuth, S. 14 - 17) zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 50 mg α, α' -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 6 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

Beispiel 6:

Wie Beispiel 5, jedoch werden statt Urethanmethacrylat-alkoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat (siehe Beispiel 5) 3 g des Adduktes von 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan an Trimethylolpropantrimethacrylat (H. Wolter et al., Mat. Res. Soc. Symp Proc. Vol. 271, S. 719, 1992) verwendet.

Beispiel 7:

Wie Beispiel 6, jedoch unter Verwendung eines marktüblichen Trialkoxysilyl-substituierten Polyethylenimins.

Beispiel 8:

Wie Beispiel 6, aber unter Zusatz eines handelsüblichen Polyethylen/Acrylsäure-Copolymeren.

Beispiel 9:

Wie Beispiel 1, wobei jedoch eine Mischung aus 1 g 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und 1 g

Hexadecyltrimethoxysilan anstelle von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat verwendet wird.

5 Beispiel 10:

Wie Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z. B. Flonac MI 11, Eckart-Werke).

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

15

20

25

30

1. Mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppe aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.
2. Effektpigment nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel in monomerer oder polymerer Form vorliegt.
3. Effektpigment nach Anspruch 1 oder 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel über eine Reaktion der wenigstens einen funktionellen Gruppe aus $(RO)_3Si-$, $(RO)_2RSi-$, $R_{(3-z)}X_zSi-$, $O=P(OR)_x(OH)_y-$, O_w- , worin innerhalb einer funktionellen Gruppe R gleich oder unterschiedlich sein kann und jeweils C_nH_m darstellt, wobei $n = 1 - 30$, $m = 3 - 61$, $z = 1 - 3$ und worin $X = Cl, Br$ sowie $x = 0 - 2$, $y = 0 - 2$ und

$x + y = 2$ und $w = 0$ oder 1 , chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.

4. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß der Spacer aus Alkylketten, Silanen, Siloxanen,
Polyethern, Thioethern oder Urethanen bzw.
Kombinationen dieser Gruppierungen mit der
allgemeinen Formel $(C, Si)_n H_m (N, O, S)_x$ mit $n = 0 - 50$,
10 $m = 0 - 100$ und $x = 0 - 50$ besteht.
5. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß es sich bei wenigstens einer weiteren vorhandenen
15 funktionellen Gruppe um ein Acrylat, Methacrylat,
Isocyanat, eine Vinylverbindungen, Aminogruppe,
Cyanogruppe, Epoxygruppe oder Hydroxygruppe handelt.
6. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß das Effektpigment aus der Gruppe Aluminium,
Kupfer, Zink, Goldbronze, Titan, Zirkonium, Zinn,
Eisen, Stahl und/oder Legierungen von diesen, Glas,
25 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Glimmer oder
Mehrschichtpigmenten oder Perlglanzpigmenten oder
Mischungen hiervon ausgewählt ist.
7. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
30 daß das Effektpigment mit einer Schicht aus einem
oder mehreren Metalloxiden/(en) aus der Gruppe
Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid,

Zinkoxid, Eisenoxid und/oder organischen Polymeren, wie Acrylat, Methacrylat, etc. belegt ist.

- 5 8. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß neben dem reaktiven
Oberflächenmodifizierungsmittel ein Alkylsilan in
derselben Schicht vorliegt.
- 10 9. Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das reaktive Oberflächenmodifizierungsmittel in
15 der Schicht in einem Anteil von 10 bis 100 %
enthalten ist, wobei Anteile von 10, 30, 50, 75 und
100 % bevorzugt sind.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach
einem, der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausgangspigment erwärmt wird, mit einer
Lösung einer Base in Wasser oder in einem anderen
Lösungsmittel versetzt wird, das
25 Oberflächenmodifizierungsmittel zugegeben und nach 15
Minuten bis 24 Stunden abgekühlt und abgesaugt wird
und der erhaltene Filterkuchen dann bei ca. 60 bis
130 °C im Vakuum getrocknet wird.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach
einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel durch

chemische Reaktion aus geeigneten Komponenten direkt auf der Oberfläche des Ausgangspigments erzeugt wird.

12. Verwendung eines mit Orientierungshilfsmitteln beschichteten Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Farben, Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, und Kunststoffen, zur Einfärbung von Keramiken sowie in kosmetischen Zubereitungen und Schreib-, Mal- und Zeichenstiften.

5

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 99/01333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 634 459 A (MERCK PATENT GMBH) 18 January 1995 (1995-01-18) cited in the application column 1, line 39 -column 3, line 2 ---	1-6, 12
X	WO 96 32446 A (MERCK PATENT GMBH) 17 October 1996 (1996-10-17) cited in the application page 5, line 1 -page 9, line 10; claims 1-7 -----	1-6, 8, 12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 October 1999</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12/10/1999</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Luethe, H</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 634459 A	18-01-1995	DE 4323914 A JP 7062151 A MX 9405373 A	19-01-1995 07-03-1995 31-01-1995
WO 9632446 46 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01333

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 634 459 A (MERCK PATENT GMBH) 18. Januar 1995 (1995-01-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 39 -Spalte 3, Zeile 2 ----	1-6, 12
X	WO 96 32446 A (MERCK PATENT GMBH) 17. Oktober 1996 (1996-10-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 10; Ansprüche 1-7 -----	1-6, 8, 12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01333

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 634459 A	18-01-1995	DE 4323914 A	19-01-1995
		JP 7062151 A	07-03-1995
		MX 9405373 A	31-01-1995
WO 9632446 46 A		KEINE	